

⑫ 公開特許公報(A)

平1-101316

⑤Int.Cl.⁴C 08 F 220/20
299/06

G 02 B 1/04

識別記号

MMV
MR X
1 0 1

庁内整理番号

8620-4J
7445-4J

④公開 平成1年(1989)4月19日

7915-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬発明の名称 光学用材料

⑰特 願 昭62-257221

⑱出 願 昭62(1987)10月14日

⑲発明者 須藤 亮一 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲発明者 小幡 誠 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲発明者 三輪 広明 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑲発明者 田島 哲夫 神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地 株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑳出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑出願人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉒代理人 弁理士 小川 勝男 外1名

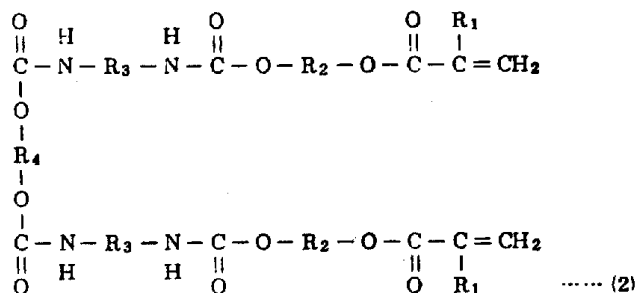
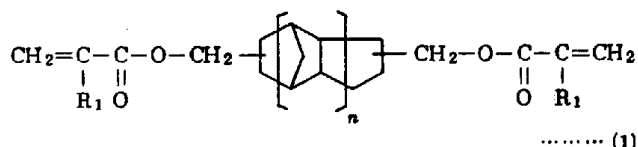
明 細 書

1 発明の名称

光学用材料

2 特許請求の範囲

1. 一般式(I)で表される(メタ)アクリレート化合物90~20重量%と、一般式(II)で表される(メタ)アクリレート化合物10~80重量%とをラジカル共重合させて得られた光学用材料。



(式中、 n は1~6、 R_1 は-H又は- CH_3 、 R_2 は- $\text{CH}(\text{R}_5)-\text{CH}_2-$ 又は- $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}_5)-$ ここで、 R_5 は

-H又は炭素数1~5のアルキル基又は

- $\text{CH}_2-\text{O}-\bigcirc$ 、 R_3 は炭素数6~16の炭化水素基、 R_4 は炭素数2~300の炭化水素基)

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は高耐熱性、高強度、低吸湿性を有する硬化物を与える透明の光学用材料に関する。

〔従来の技術〕

光ディスク基板、各種レンズ、プリズム、回折格子など光学用途に用いる透明材料としては、ガラスの他、成形性が良く、軽量であるプラスチック材料が用いられている。特開昭60-152515号や特開昭61-287913号に従来のプラスチック材料が開示されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のプラスチック材料としては、ポリカーボ

ネート樹脂，ポリスチレン樹脂，ポリメチルメタクリレート樹脂など熱可塑性樹脂があるが、これらは、射出成形時に分子配向を生じ、光学的歪や機械的歪を完全に除くことが難しく、また、耐熱性が不足しているため、熱変形を生じ易く、吸湿により変形する問題も有していた。

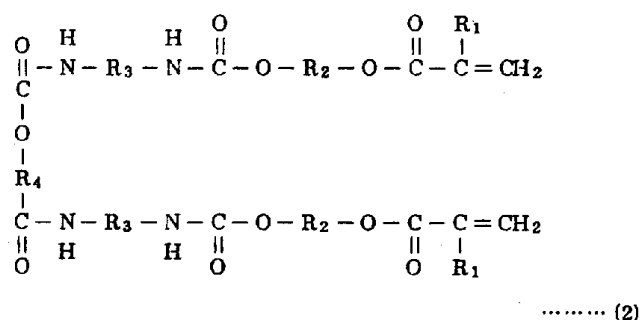
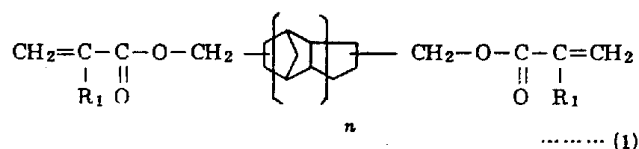
成形時の分子配向を解消するために、液状の架橋型樹脂の成形が試みられるようになった。例えば、ジエチレングリコールビスアクリルカーボネート樹脂は、メガネレンズなどに用いられているが、反応速度が遅いため、成形加工性が劣り、耐熱性、耐湿性も十分でなかった。また、これを解決するため、特開昭60-152515など脂環式骨格を有する多官能(メタ)アクリレート化合物が提案されたが、これらの硬化物は、機械的強度が不足する問題があった。これを改良する試みが特開昭61-287913のように提案されているが、吸湿性が増大するほか、機械的強度が未だ不十分であった。

本発明の目的は、上記した従来技術の欠点をなくし、光学的異方性が小さく、機械的強度が有り、

熱変形温度が高く、高湿度下での安定性が優れた光学用材料を提供するにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、一般式(I)で表される(メタ)アクリレート化合物90~20重量%と、一般式(II)で表される(メタ)アクリレート化合物10~80重量%とをラジカル共重合させて光学用材料を得ることを目的としている。



ここで、

n : 1 ~ 6

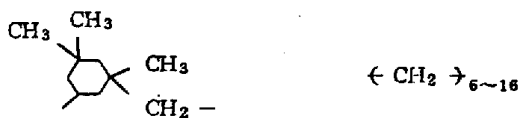
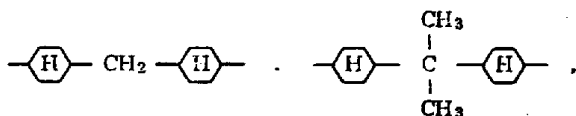
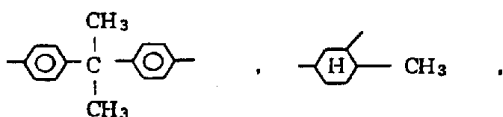
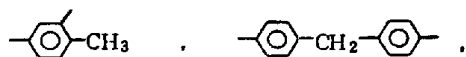
R_1 : -H 又は -CH₃

R_2 : $-\underset{\text{R}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\underset{\text{R}_5}{\text{CH}}-$

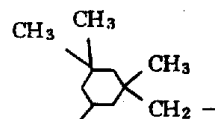
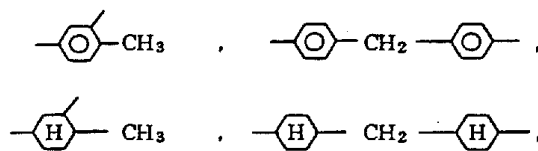
R_5 は -H 又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基又

は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

R_3 : 炭素数 6 ~ 16 の炭化水素基であり、例えば

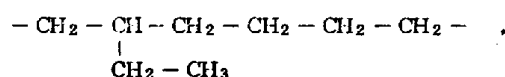
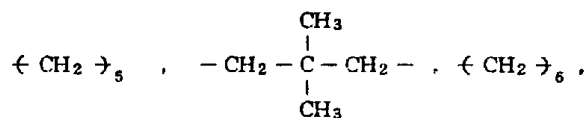
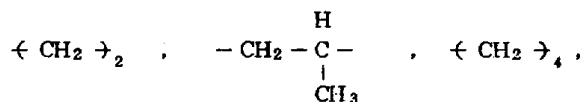


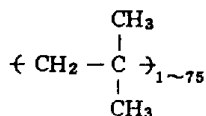
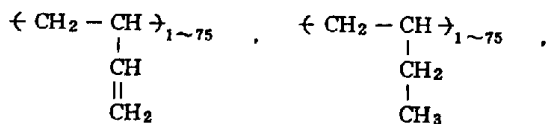
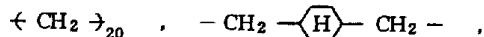
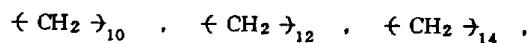
などがあり、好ましくは、



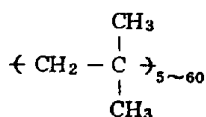
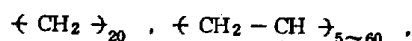
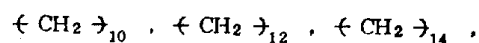
である。

R_4 : 炭素数 2 ~ 300 の炭化水素基であり、例えば、





などがあり、好ましくは、



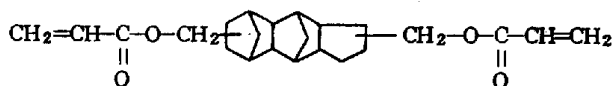
である。

〔作用〕

一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物は、本発明に係る光学用材料の中で熱変形温度

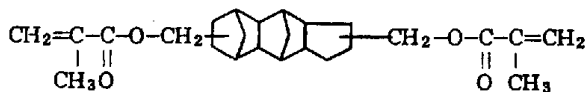
ビス(メタクリロキシメチル)トリシクロ

[5.2.1.0^{2,6}]デカン



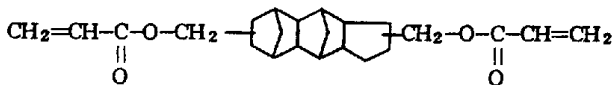
ビス(アクリロキシメチル)ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン



ビス(メタクリロキシメチル)ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン



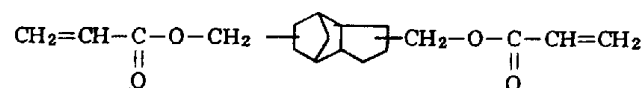
ビス(アクリロキシメチル)ヘプタシクロ

[10.5.1.1^{3,10}.1^{5,8}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,17}]

エイコサン

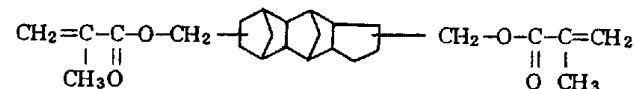
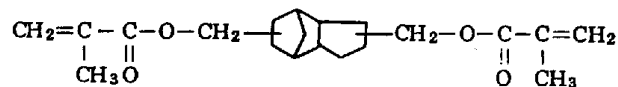
を上昇せしめ、弾性率を上昇して硬質化し表面硬度を向上させ、耐湿性を増す。一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物はnが大きくなるほど耐湿性が向上するが、nが7以上では、化合物の粘度が上昇し、使用しにくくなる。本発明に係る光学用材料の中で一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物の配合量は、20~90重量%が適当である。20重量%以下になると、光学用材料の熱変形温度が保ち難しくなり、90重量%以上になると、光学用材料の機械的強度が低下したり、光学歪が大きくなる。

一般式(1)の化合物としては、



ビス(アクリロキシメチル)トリシクロ

[5.2.1.0^{2,6}]デカン



ビス(メタクリロキシメチル)ヘプタシクロ

[10.15.1.1^{3,10}.1^{5,8}.0^{2,11}.0^{4,9}.0^{13,17}]

エイコサン

などが挙げられる。

一般式(2)で表される(メタ)アクリレート化合物は、本発明に係る光学用材料の中で所要の機械的強度を確保するものである。本発明に係る光学用材料の中で一般式(2)で表される(メタ)アクリレート化合物の配合量は、10~70重量%が適当である。10重量%以下になると上記の効果が十分でなく、80重量%以上になると該光学用材料の硬化前の粘度が高くなり作業しにくくなると共に硬化物の耐熱性などが劣るようになる。

一般式(2)で表される(メタ)アクリレート化合物は1分子中に4個のウレタン結合を有し、これが本発明の光学用材料の機械的強度の向上に役立っていると考えられる。一方、ウレタン結合は吸

水し易い弱点を有するが、本発明においては一般式(2)中の R_4 の炭素数を大きくすることによって、化合物全体の吸水率を小さくできた。 R_4 の炭素数を大きくすると、化合物の機械的強度が向上する利点もあり、さらに、一般式(1)で表される(メタ)アクリレート化合物との相溶性が良くなる。

前記一般式(2)の化合物を合成するには、例えば、ジオール1モルにジイソシアネート2モルを反応せしめ、残余のイソシアネート基にモノヒドロキシ化(メタ)アクリレート2モルを反応せしめて得られる。これらの化合物は、そのままでも反応するが時として、トルエン、キシレンなどイソシアネートに対して不活性な有機溶剤中で反応させても良い。また、反応促進剤として、ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズなどスズ系触媒を用いても良い。反応に際し、50~70℃に保温しても良い。

ここで使用するジオールは、例えば、次のものがある。

エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート。

本発明の光学用材料は、一般式(1)と一般式(2)で表される(メタ)アクリレート化合物100重量部にラジカル重合開始剤を0.1~5重量部添加して得られる。ラジカル重合開始剤が0.1重量部以下になると、重合が不十分になり、5重量部以上になると樹脂硬化物の機械的強度が低下する傾向がある。

ラジカル重合開始剤は、上記の(メタ)アクリレート化合物中でラジカルを生成し、該化合物中のアクリル基、メタクリル基をラジカル重合せしめるものならば、特に限定するものでないが、一般に加熱重合開始剤又は光重合開始剤がある。

加熱重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ラウロイルパーオキサイド、ジターシャリーブ

ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチルヘキシルジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,20-エイコサジオール、1,4-シクロヘキシルジメタノール、ポリ1,2-ブタジエンジオール、水素添加ポリ1,2-ブタジエンジオール、ポリブデンジオール。

また、ここで使用するジイソシアネートは、例えば、次のものがある。

2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、1-メチル-2,4-ジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、2,2'-プロピレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,16-ヘキサデカメチレンジイソシアネート。

また、ここで使用できるモノヒドロキシ化(メタ)アクリレートは、例えば、次のものがある。

チルパーオキサイド等の過酸化物、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物が有用である。また、必要に応じ、上記加熱重合開始剤のラジカル生成を促進する目的で、ナフテン酸コバルト、ジメチルアニリン等の反応促進剤を用いても良い。

光重合開始剤としては、例えば、ベンジル類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類、ベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントンなどのチオキサントン類、2-エチルアントラキノン、2-メチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等が有用で

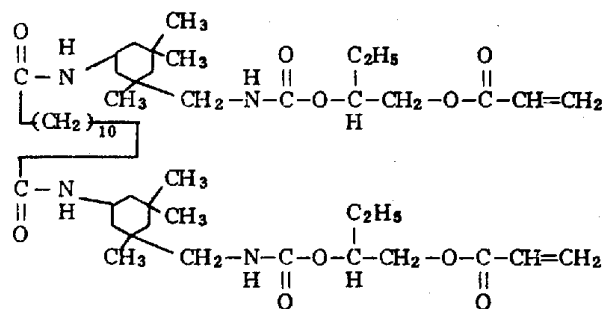
ある。

本発明の光学用材料は、一般式(1)及び一般式(2)で表される(メタ)アクリレート化合物に前述のラジカル重合開始剤を加えただけで十分にその目的を達成できるが、粘度調節、硬度調節を目的として、光学用材料の優れた特性を低下させない範囲で一般のラジカル重合性モノマーを20重量%以下だけ、本発明の光学用材料に添加することが可能である。

一般のラジカル重合性モノマーとしては、例えば、次のものが有用である。

1 官能モノマー：

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-デシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリ



さらに、一般モノマーとして、1,10-デカンジオールジアクリレート(化合物3)を用意した。

化合物(1)と化合物(2)とを組み合わせる実施例の組成物、化合物(1)と化合物(2)とを組み合わせ、比較例の組成物を作り、それぞれ100重量部に対して、光重合開始剤ベンゾイルイソプロピルエーテルを2重量部加えて混合、溶解せしめ、光硬化性樹脂を調合した。

厚さ1mmの石英ガラス板2枚を1.1mmの間隔をあけて平行に配置し、この中へ、先に調合した光硬化性樹脂を注入し、365nmにおける光強度が100mW/cm²の紫外線を高圧水銀灯により30秒間照射し、

デシル(メタ)アクリレート。

2 官能モノマー：

ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,12-ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により詳述する。

実施例1

一般式(1)で表される化合物として、ビス(アクリロキシメチル)トリシクロ(5,2,1,0^{2,6})デカン(化合物1)を用意した。また、一般式(2)で表される化合物として、1,10-デカンジオール1モルとイソホロンジイソシアネート2モルとを反応せしめた後、2-ヒドロキシブチルメタクリレート2モルを加えた反応生成物(化合物2)、

該樹脂を硬化せしめた。この硬化物を石英ガラス板から取りはずし、さらに、100℃、1時間の熱処理後、下記の特性を測定し、第1図の結果を得た。

- (1) 熱変形温度：試料板(15×5×1mm)の長手方向に0.5gの荷重をかけたままで、昇温し、試料板の伸びを検知する。温度-伸び関係線の変曲点より熱変形温度を求めた。光学用材料の熱変形温度は100℃以上であることが望ましい。
- (2) 衝撃強さ：鋼製台座の上に配した厚さ1mmの試料板上に、先端に直径10mmの鋼球を有する重りを所定の高さから垂直に落下させ、試料板に割れが生じ始める高さをcm単位で表した。光学用材料の衝撃強さは30cm以上であることが望ましい。

一般式(1)で表される化合物(1)は、熱変形温度が高いが、機械的衝撃に対して弱い。また、一般式(2)で表される化合物(2)は、熱変形温度は低目であるが、機械的衝撃に対して強い。化合物(1)と化合物(2)を組み合わせると、熱変形温度と衝撃強さの

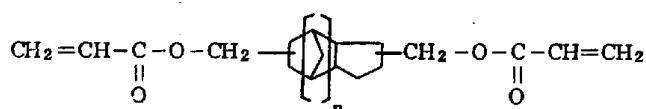
両方を向上した光学用材料を得ることが可能である。

一方、化合物(1)に対して一般モノマーである化合物(3)を添加した比較例の組成物においては、衝撃強さの向上の効果が認められない。

実施例の組成物において、化合物(2)の配合量を10重量%以上にすると、衝撃強さを光ディスクやレンズ類などで実用可能な30cm以上に保つことが可能となる。この場合、化合物(2)の配合量を80重量%以上にすると、組成物の粘度が25℃において600ポイズ以上になり、注形時の作業性が低下する。

实施例 2

一般式(1)の化合物として、



一般式(2)の化合物として、

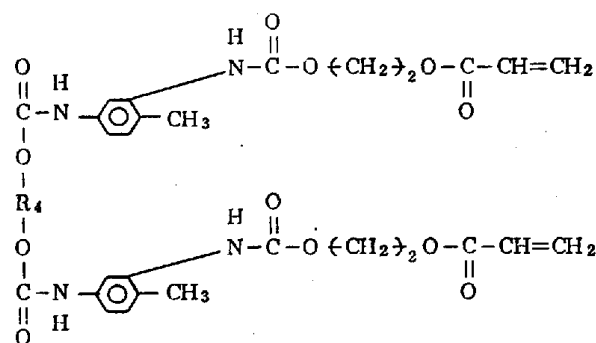
=NH など吸水性極性基濃度を減らすことが可能となる。

实施例 3

一般式(1)の化合物として、ビス(アクリロキシメチル)ペンタシクロ〔6, 5, 1^{2,6}, 0^{2,7}, 0^{9,3}〕ペンタデカン(化合物4)を用意した。また、一般式(2)の化合物として、実施例2で用いたもののうち、R₄が $\text{-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-}$ のもの(化合物5)と、R₄が $\text{-(CH}_2\text{-CH-)}_{18}\text{-}$ のもの(化合物6)を用意した。

化合物(4)と化合物(5)を組み合わせて組成物A、
化合物(4)と化合物(6)を組み合わせて組成物Bを作
り、それぞれ100重量部に対して光重合開始剤1
-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(1)
重量部加えて混合、溶解せしめ、光硬化性樹脂を
調合した。

実施例 1 と同様の方法で、光硬化性樹脂を硬化し、熱変形温度と衝撃強さを測定して第 2 図の結果を得た。



を選び、それぞれ n と R_4 を変えた材料を用意した。これらを重量比で 1 : 1 に配合し、相溶性を第 1 表のように評価した。

一般式(1)の n が小さいものは、一般式(2)の R_4 の炭素数の小さいものと相溶する。相溶するものは、ジカル重合開始剤を加えて硬化物としたとき、透明な材料となるが、相溶しないものは、濁りや相分離を起し光学用材料として使用できない。

一般式(1)の n が大きな化合物、一般式(2)の R_4 の炭素数が大きな化合物同志を組み合わせると、相溶する組成物が得られ、しかも、 $-\text{C}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 O

熱変形温度と衝撃強さが光ディスクやレンズ類の目標値（100℃以上、30cm以上）を満たす領域が組成物A，組成物Bとも存在している。

实施例 4

一般式(1)の化合物と一般式(2)の化合物と一般モノマーを組み合わせて混合し、第2表の組成物を作った。それぞれの組成物100重量部に対して光重合開始剤2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを1重量部加えて混合、溶解せしめ、光硬化性樹脂を調合した。

実施例 1 と同様の方法で、光硬化性樹脂を硬化し、熱変形温度、衝撃強さに加えて、さらに次の特性を測定し、第 3 表の結果を得た。

(3) 作業性：液状の樹脂を成形用型内へ注入する際、25℃における粘度が600ポイズを越えると、圧力を加えても作業は著しく困難となるため、この粘度を作業性の良否の目安とした。

(4) 吸水率：厚さ 1 mm の平板を 25℃ の水中に浸漬し、7 日放置後の重量増加より求めた。吸水率が小さいほど、材料は吸湿により、寸法変化、

変形を生じ難くなる。光学用材料としては吸水率が1.2%以下が良く、さらに望ましくは0.5%以下が良い。

- (5) レタデーシ ョ ン：波長830nmにおけるシングルパスのレタデーシ ョ ン〔 $R = d(n_1 - n_2)$ 、ここで、 d は透明板の厚さ、 n_1 、 n_2 は主応力方向1、2の屈折率〕。レタデーシ ョ ンは、10nm以下が良く、さらに望ましくは5nm以下が良い。

作業性が優れ、熱変形温度が100℃以上、衝撃強さが30cm以上、吸水率が1.2%以下、レタデーシ ョ ンが10nm以下という光学用材料としての目標を同時に満たすものは、比較例の組成No 1～6の中には認められない。それに対して実施例の組成No 1～14はいずれも目標を満たしている。

さらに、実施例の組成No 4～8、12～14は吸水率が0.5%以下であり、特に耐湿性を必要とする分野に適している。

実施例の組成No 1～14は、屈折率が1.49～1.52、光弾性係数が $1 \sim 2 \times 10^{-4}$ mm/kg 光透過性が90～98%であり、いずれも光学用材料として優れた性

質を有している。

実施例 5

第2表に示した組成物各100重量部に過酸化ベンゾイルを1.5重量部加えて混合、溶解せしめ、熱硬化性樹脂を調合した。

厚さ1mmのソーダガラス板2枚を1.1mmの間隔をあけて平行に配置し、この中へ、先に調合した熱硬化性樹脂を注入し、100℃で2時間かけて硬化せしめた。この硬化物をソーダガラス板からはずして試料とし、熱変形温度、衝撃強さ吸水率に関して、第3表と同様の結果を得た。また、実施例の組成No 1～14のレタデーシ ョ ンは、いずれも5nm以下で光学用材料として優れていた。

以下余白

第 1 表

<div>一般式(1) の化合物</div> <div>一般式(2) の化合物</div>		n		
		1	2	4
R ₄	$\text{-(CH}_2\text{)}_6$	相 溶	やや溶	不 溶
	$\text{-(CH}_2\text{)}_{10}$	相 溶	相 溶	やや溶
	$\text{-(CH}_2\text{)}_{20}$	相 溶	相 溶	相 溶
	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{18}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{CH}_2$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{CH}_3$	不 溶	相 溶	相 溶
	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_{54}$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{CH}_2$ $\quad \quad $ $\quad \quad \text{CH}_3$	不 溶	相 溶	相 溶

第 2 表

[illegible]

第 3 表

特性	例組成 No.		比較例						実施例													
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
作業性	良好	良好	劣	劣	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
熱変形温度(℃)	210	213	110	0	190	190	155	150	150	110	101	190	140	101	140	160	161	115	105	101		
衝撃強さ (cm)	10	10	100 以上	100 以上	5	5	65	60	70	65	65	30	52	65	90	65	65	60	63	60		
吸水率 (%) (25℃, 7日)	1.2	0.5	2.5	0.2	1.5	0.9	1.2	1.2	0.9	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	1.1	1.2	0.9	0.3	0.3	0.3		
レタデーション (nm) (830nm, 1mm厚)	10	10	3	1	20	1	4	3	3	2	2	5	3	3	4	5	4	3	1	1		

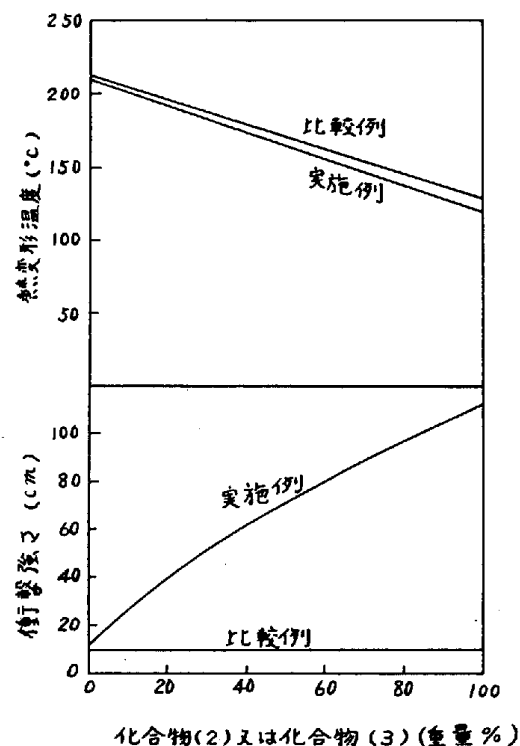
〔発明の効果〕

本発明によれば、光学的歪が小さく、機械的特性、耐熱性、耐湿性が優れた光学用材料を提供することができる。そのため、光ディスク基板、レンズ類、プリズム、回折格子などの高性能化が達成できる。

4 図面の簡単な説明

第1図と第2図は、本発明に係る光学用材料の組成範囲を説明する図である。

第1図



代理人弁理士 小川勝男

第2図

